

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПАВ

Дзевочко Александр Михайлович, Тошинский Владимир Ильич, Подустов Михаил Алексеевич

Национальный технический университет “ХПИ”, e-mail: tosh@kpi.kharkov.ua

В производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ) процесс сульфатирования органического сырья осуществляется с использованием серной кислоты, но вода, которая образуется при сульфатировании, разбавляет серную кислоту и при 70 %-ной концентрации и она теряет качество сульфоагента, но известно, что при использовании в качестве сульфатирующего агента – газообразного триоксида серы низкой концентрации, значительно повышается качество конечного продукта. Процесс получения газообразного триоксида серы в настоящее время реализуется при начальной концентрации диоксида серы 5 об. % при атмосферном давлении в 4-х слойном контактном аппарате, при этом избыточное тепло реакции отводится в трех выносных теплообменниках, хладагентом в которых используется воздух закачиваемый из окружающей среды, но такое аппаратурно-технологическое оформление характеризуется значительной энергоемкостью производства, а также не позволяет достичь степени преобразования SO_2 выше 95%, что приводит к получению ПАВ низкого качества за счет частичного растворения диоксида серы на стадии сульфатирования органического сырья, а также необходимости санитарной очистки вредных газовых выбросов [1].

Необходимо признать, что процесс получения сульфатирующего агента (низкоконцентрированного газообразного SO_3) в производстве поверхностно-активных веществ является одним из основных, от результата на этой стадии зависит не только качество продукта а и экологичность всего производства поверхностно-активных веществ в целом.

Известно, что одним из наиболее эффективных способов повышения конечной степени превращения SO_2 и экологических показателей производства – проведение процесса окисления SO_2 под давлением. Определенный интерес представляют комбинированные контактные узлы для окисления низкоконцентрированного диоксида серы под давлением при одностадийном контактировании в автотермическом режиме.

Окисление диоксида серы осуществляется по реакции, которая происходит в присутствии катализатора



Термодинамические расчеты равновесной степени превращения x_p и константы равновесия K_p проводились по уравнениям:

$$K_p = f(T); \quad (2)$$

$$x_p = f(K_p, C_{SO_2}^0, C_{O_2}^0, P), \quad (3)$$

где $C_{SO_2}^0, C_{O_2}^0$ – начальная концентрация диоксида серы и кислорода, соответственно, %; T – температура процесса, К; P – общее давление, МПа.

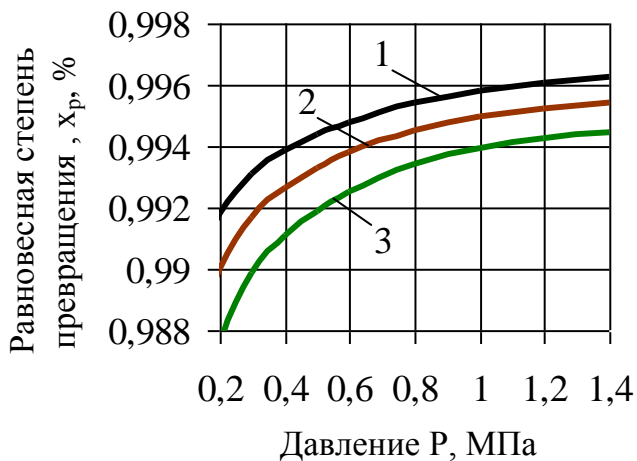


Рис. 1. Зависимость равновесной степени превращения от давления и температуры.

Температура, К: 1 – 703 К; 2 – 713 К; 3 – 723 К.

По результатам термодинамических расчетов (см. рис. 1) установлено, что начальной концентрации SO_2 в газовоздушном потоке 5% об., давлении 0,6 МПа и температуре 708 К уже можно достичь конечной степени превращения на уровне 99%, при которой обеспечивается в приземном слое атмосферного воздуха содержание SO_2 на уровне ПДК.

В общем случае, математическое описание процесса составляется при представлении реакционных зон реактора (слоя катализатора) в виде модели идеального вытеснения с внутренним теплообменом.

Математическая модель процесса в слое катализатора описывается системой

трех дифференциальных уравнений: материального и теплового баланса реакционного потока, а также уравнения теплового баланса охлаждающего потока.

Для расчета значений наблюдаемой скорости процесса $W_{i\ddot{a}\ddot{a}\ddot{e}}$ при повышенных давлениях было модифицировано известное уравнение Борескова-Иванова с учетом отдельно частиц внутренне- и внешнедиффузионных факторов

$$W_{i\ddot{a}\ddot{a}\ddot{e}} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot W_{\ddot{e}\ddot{e}\ddot{t}}, \quad (4)$$

где η_1 – степень использования внутренней поверхности катализатору; η_2 – степень использования внешней поверхности катализатора.

Для количественной оценки влияния внутреннедиффузионного сопротивления рассчитана степень использования поверхности η_1 , значение которого обратнопропорционально модулю Тиле [2], а η_2 степень использования внешней поверхности катализатора рассчитывается по уравнению, полученному в результате обработки экспериментальных данных, адекватность которого была проверена и доказана с помощью критерия Фишера [3]

$$\eta_2 = 1 - \exp(-28,2 + 0,0357 \cdot T - 0,04 \cdot x). \quad (5)$$

Для получения математической модели автотермического реактора, в целом, математическое описание контактного аппарата дополняется математическим описанием промежуточного теплообменника.

Для создания математической модели реактора, согласно структурной схеме показанной на рис. 2, и моделей отдельных его составляющих (для более подробного их изучения), была составлена блок-схема, согласно которой и была написана программа расчета реактора.

В результате компьютерного моделирования были полученные значения основных характеристик реактора состоящего из двух корпусов: в первом из которых окисление низкоконцентрированного SO_2 под давлением проходит в адиабатическом

режиме со следующим охлаждением во встроенном теплообменнике; во втором корпусе процесс реализуется в слое с внутренним теплообменом (трубчатом реакторе). В реакторе, в целом, реализуется автотермический отвод избыточного тепла реакции.

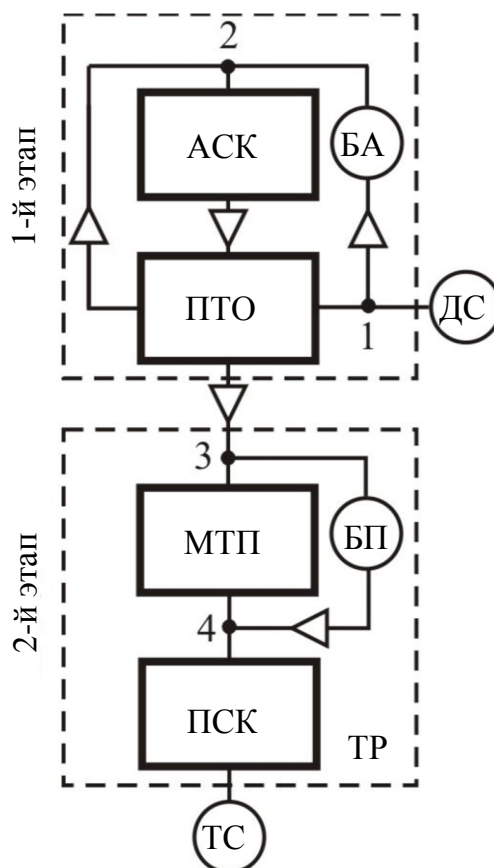


Рис. 2 – Структурная схема автотермического реактора, где:
АСК – адиабатический плслой катализатора; ПТО – промежуточный теплообменник;
МТП – межтрубное пространство второго слоя катализатора; ПСК – слой катализатора с внутренним теплообменом (политропический); ТР – трубчатый реактор; БА, БП – байпасные линии адиабатического слоя и слоя с внутренним теплообменом, соответственно; ДС – диоксид серы на контактирование;
ТС – триоксид серы на стадию сульфатирования; 1-4 – опорные точки.

В процессе компьютерного моделирования были выявлены параметры, которые существенно влияют на ход процесса: отклонение начальной концентрации диоксида серы в газовой смеси и отклонение температуры газовой смеси на входе в реактор. Были определены границы чувствительности работы автотермического реактора. Как видно, при проведении процесса под давлением 0,6 МПа (рис. 3, А, сплошная линия) температура свежей газовой смеси может быть в пределах от 541 до 555 К, а начальное содержание диоксида серы (рис. 3, Б) может находиться в пределах 4,8-5,25%, при сохранении степени превращения не ниже 99%.

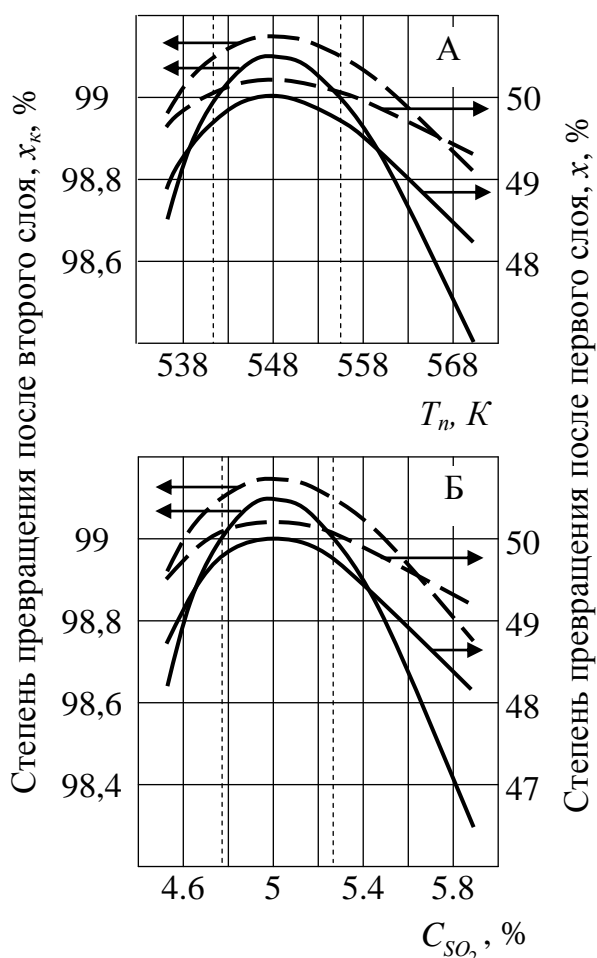


Рис. 3. Зависимость отклонений степени превращения от начальной температуры газовоздушного потока T_n (А) и начального содержания диоксида серы C_{SO_2} в газовоздушном потоке (Б).

Дальнейшее математическое моделирование показало, что повышение давления процесса до 1,0 МПа позволит уменьшить чувствительность процесса по отношению к основным технологическим параметрам почти в 2 раза (см. рис. 3, А, пунктирная линия), увеличить устойчивость работы и генерацию электроэнергии на собственные нужды за счет утилизации избыточного тепла реакции и сброса давления в газотурбинной установке на 30%, по сравнению с процессом при давлении 0,6 МПа.

Достижение степени окисления на уровне 99% говорит о возможности использования жидких щелочных отходов со стадии очистки на стадии нейтрализации, так как в этом случае содержания сульфита натрия не превышает 0,2 % об., а значит повышается экологичность производства за счет отсутствия жидких щелочных отходов со стадии очистки [4].

По результатам математического моделирования контактного узла и комплексных исследований последующих стадий предложена ресурсо- и энергосберегающая технологическая схема производства ПАВ.

Литература

1. Мигель В.И. Производство анионных поверхностно-активных веществ в Украине: есть ли шансы / В.И. Мигель, Ковалев В.М. // Химическая промышленность Украины. – 2004. – С. 4–8.
2. Тошинский В.И., Атрощенко В.И., Шемраев В.Н. Катализ и асорбция в технологии серной кислоты под давлением: учебное пособие. – Харьков, 1985. – 92с.
3. Подустов М.А. Совершенствование процесса получения сульфатирующего агента с целью повышения экологической безопасности / М.А. Подустов, В.И.Тошинский, А.М. Дзевочко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2003. – № 6. – С. 59–61.
4. Подустов М.А., Тошинский В.И. Производство поверхностно-активных веществ: пути повышения экологической безопасности // Зб. наук статей II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека: проблеми та шляхи рішень». У 2 т. – Харків: Райдер. – 2006. – Т. 2. – С. 298–302.